

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-291377

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 4 1 M	7/00	B 4 1 M 7/00
B 0 5 D	5/00	B 0 5 D 5/00
	5/04	5/04
B 4 1 M	5/00	B 4 1 M 5/00
	5/40	G 0 3 C 1/76
		5 0 1
		審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-101492

(22)出願日 平成9年(1997)4月18日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 苔口 典之

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 庄子 武彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 須田 美彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54)【発明の名称】 保護被覆層をもつ情報記録材料

(57)【要約】

【課題】 耐傷性、耐水性、耐粘着性、筆記性、画像保存性にすぐれた付加価値の高い情報記録材料を簡便にしかも安価で提供。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1層の主として親水性高分子からなる画像担持層を持つ情報記録材料において、支持体に対して該画像担持層より外側に熱反応型水系ポリウレタン樹脂又は熱可塑性水系ポリウレタン樹脂を含有し、かつ、シリコーン離型剤を含有する保護被覆層を設けたことを特徴とする情報記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層の主として親水性高分子からなる画像担持層を持つ情報記録材料において、支持体に対して該画像担持層より外側に熱反応型水系ポリウレタン樹脂又は熱可塑性水系ポリウレタン樹脂を含有し、かつ、シリコーン離型剤を含有する保護被覆層を設けたことを特徴とする情報記録材料。

【請求項2】 上記シリコーン離型剤が水性エマルジョンであることを特徴とする請求項1記載の情報記録材料。

【請求項3】 前記保護被覆層の膜厚が1μm以上10μm以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の情報記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は保護被覆層を有する情報記録材料に関し、詳しくは、保護被覆層を有し、支持体上に少なくとも1層の親水性高分子からなる画像担持層を持つ情報記録材料に関する。さらに詳しくは耐傷性、耐水性、耐粘着性、筆記性、画像保存性に優れたインクジェットプリンタ印刷物、及びプリント写真、及び写真付き葉書に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般にインクジェットプリンタ印刷物、熱転写記録材料、あるいはハロゲン化銀感光材料など親水性高分子からなる画像担持層をもつ情報記録材料は、水に対して弱く僅かな水滴の付着でも変質し、指紋付着も容易に発生し、くっつきも生じる。

【0003】 このため従来より画像記録面に保護層を設けることが行われている。保護層としては放射線硬化樹脂を塗布し放射線で硬化せしめることが特開昭53-57023号、同61-201248号、同62-21150号に記載されている。しかしこれらの層は画像担持層との接着力が不十分であったり、生体への安全性の問題があったり、反応のコントロールが困難であったり、放射線を照射する装置が必要であったり、コストや安全性、簡易性の面で多くの欠点を有している。

【0004】 また、画像担持層をもつ情報記録材料をラミネートすることが特開昭62-62360号、同63-259570号に記載されている。しかしこれらの方は高価であり、一般的の安価な印刷物やプリント写真においては、特殊な用途を除いて、広く一般的に利用されているとは言い難い。

【0005】 また情報記録材料の保護被覆層を樹脂ラテックスで得る方法が特開昭62-247370号、特開平6-110169号に、イオン性ポリエステルで得る方法が特開平3-212640号に記載されているが、これらの方法は、耐水性の向上が僅かなうえに耐傷性が悪化し、また、耐粘着性も悪く殆ど市場での使用に耐えうるレベルのものではなかった。

【0006】 また、写真記録材料にポリウレタン樹脂を

使用すること及び親水性コロイドであるゼラチンとともに用いることはよく知られている。例えば、特公昭50-36365号、特開昭56-67841号、同61-145556号、同62-56651号、英國特許1,345,741号、同2,063,500号、欧州特許185,248号、西独特許1,472746号、米国特許3,607,289号にはイオン性ポリウレタン樹脂をゼラチン膜の脆性改良や感度向上などに利用する試みが開示されている。しかしながら、これらのアニオニ性ポリウレタン樹脂使用形態としては、親水性コロイドであるゼラチンと混在させてバインダを形成するものであり、本発明のようにポリウレタン樹脂を保護被覆層に用いるものではなかった。また、これらのイオン性ポリウレタン樹脂を用いて保護被覆層を設ける検討を行い、耐傷性、耐水性、耐粘着性、筆記性などの評価を行ってみたが、本発明の目標性能には到底達しないことが判明した。

【0007】 保護被覆層に水系ポリウレタン樹脂を使用することは知られているが、これらの方法では、耐水性、耐傷性向上効果は大きいが、耐粘着性が大幅に劣化し、また、筆記性もほぼ同等であり、本発明に係わるような耐傷性、耐水性、耐粘着性、筆記性、画像保存性の全てを満たすという目標性能には到底達しない。

【0008】 さらに、写真感光材料中にポリシロキサン化合物を用いることは広く知られている。例えば、特開平7-128790号には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料にポリシロキサン化合物を用いることが記載されている。これらのシリコーン離型剤の添加目的としては、記録材料表面にすべり性を付与するものであり、本発明の係わる効果である耐水性、耐傷性、筆記性向上については何等記載されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の、保護被覆層に水系ポリウレタン樹脂を使用することでは達成できない、耐傷性、耐水性、耐粘着性、筆記性、画像保存性にすぐれた付加価値の高い情報記録材料を簡便にしかも安価で提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記課題達成のため、銳意検討した結果、下記の構成を採ることにより、本発明の目的が達成されることを見いだした。

【0011】 (1) 支持体上に少なくとも1層の主として親水性高分子からなる画像担持層を持つ情報記録材料において、支持体に対して該画像担持層より外側に熱反応型水系ポリウレタン樹脂又は熱可塑性水系ポリウレタン樹脂を含有し、かつ、シリコーン離型剤を含有する保護被覆層を設けたことを特徴とする情報記録材料。

【0012】 (2) 上記シリコーン離型剤が水性エマルジョンであることを特徴とする前記1記載の情報記録材料。

【0013】(3) 前記保護被覆層の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記1又は2記載の情報記録材料。

【0014】以下に本発明について説明する。本発明に係わる情報記録材料は、支持体上に親水性バインダ層が塗設され、かつ、画像情報が担持されたものである。このような情報記録材料として、好ましくは、カラー写真プリント、白黒写真プリント、写真付き葉書、反転写真プリント、インデックスプリント、オートポジ写真プリント、カラー写真ネガフィルム、白黒写真ネガフィルム、医療用X写真フィルム、マイクロ写真フィルム、インスタント写真プリント、熱現像写真プリント、銀色素漂白プリント、色素転写法写真プリント、C. E. Mees, T. H. James: The Theory of Photographic Process (3rd ed.), The Macmillan Co. (1966), W. Thomas Jr.: SPE Handbook of Photographic Science and Engineering, Jhon Wiley and Sons (1973), J. Sturge, V. Walworth, A. Sheep: Imaging Processes Materials (NEBLETT'S 8th ed.), VanNorstrand Reinhold (1989) 等に記載されている当業者に周知の写真記録材料、及び水溶性インクを使ったインクジェット印刷物等を挙げることができる。

【0015】本発明において、さらに好ましい情報記録材料はゼラチンを親水性バインダとするハロゲン化銀写真プリントであり、特に好ましくはカラー写真プリント及び写真付き葉書である。

【0016】また、本発明に係わる情報記録材料に用いられる親水性バインダは、具体的にはゼラチン、セルロース繊維、多糖類などの天然高分子や、ポリビニルアルコール類、ポリエチレングリコール類等の吸水性の高い高分子が挙げられる。そして、情報記録材料がハロゲン化銀写真感光材料の場合はゼラチンが好ましく、(品種によってはデキストラン等の多糖類を含む場合もある)、またインクジェット印刷物の場合はポリビニルアルコールやゼラチンが好ましい。

【0017】次に本発明に係る水系ポリウレタン樹脂について説明する。従来よりポリウレタン樹脂は、接着剤、塗料、樹脂改質剤等に有用な材料として、広く使用されており、樹脂の形態から溶剤系及び水系に大別される。溶剤系のポリウレタン樹脂を、親水性高分子からなる画像担持層をもつ情報記録材料の保護被覆層に使用した場合、その優れた耐水特性にも関わらず、画像情報の脱落や画像保存性の著しい低下など、許容しがたい欠陥が発生してしまうと言う状況があった。また乾燥中に、ポリウレタン樹脂に含まれる溶剤が大気中に飛散し

環境及び人体を汚染するという問題もあった。そこで従来の有機溶剤を用いた溶剤系のポリウレタン樹脂に代わり水溶性又は水性エマルジョンタイプのものが接着剤、塗料等の分野で使用されつつあり、その使用検討も模索されつつある。

【0018】本発明でいう水系ポリウレタン樹脂とは水溶性ポリウレタン樹脂および水性エマルジョンポリウレタン樹脂の両方のタイプのポリウレタン樹脂のことを言い、水系とは、水溶液、乳化物、可溶化物等の巨視的に見て一様な系を言う。

【0019】本発明でいう熱反応型とは熱反応により網状構造となり形成皮膜の耐水性、被着体への接着性が得られるタイプのことであり、熱可塑性とは、特に、加熱の必要がなく乾燥程度で皮膜層が形成されるタイプのことである。本発明においては設備面、被着体の耐熱性、省エネルギー、環境適性の観点から、熱可塑性水系ポリウレタン樹脂を使用することが好ましい。さらに好ましくは、熱可塑性水性エマルジョンタイプのポリウレタン樹脂である。

【0020】本発明で言うポリウレタン樹脂はウレタン結合を多数分子内に有する高分子化合物の総称である。

さらに詳しくは、樹脂構造中に、イソシアネート基の活性水素化合物に対する反応性を利用したポリイソシアネートとポリオール等の活性化合物との重付加反応によって得られるウレタン結合や、ウレア(尿素)結合、ビューレット・アロファネート結合等のイソシアネート基と活性水素の反応に起因する結合、活性水素化合物分子内に含まれるエステル結合、エーテル結合、アミド結合、および、イソシアネート基同士の反応で生成するウレトジオン、イソシアヌレート、カルボジイミド等をも含む高分子化合物である。一般的にポリウレタン樹脂は、分子内に存在する凝集エネルギーの大きいウレタン結合やウレア結合等による分子間2次結合のため、機械的特性、耐磨耗性、耐久性、耐薬品性に優れた性能を持っている。また、ポリイソシアネート、活性水素化合物等の使用原料の種類、組成比反応条件等をコントロールすることで大きく性能を変化することができる。

【0021】本発明のポリウレタン樹脂の合成に用いられるポリイソシアネートとしては、次のようなものが挙げられるが、これに限定されるものではない。トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 (2, 4, 4) -トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3' -ジメチルジフェニル-4, 4' -ジイソシアネート、ジアニシンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 5-ナフタレン

40
30
20
10

ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテライソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアナトフェニル)チオフォスフェート、ウレタン変成トルエンジイソシアネート、アロファネート変成トルエンジイソシアネート、ビウレット変成トルエンジイソシアネート、イソシアヌレート変成トルエンジイソシアネート、ウレタン変成ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変成ジフェニルメタンジイソシアネート、ウレトニミン変成ジフェニルメタンジイソシアネート、アシル尿素変成ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート等。

【0022】これらのイソシアネート化合物は単品で用いてもよく、また、あらかじめ複数の種類のポリイソシアネートの反応物、また、メタノールやエタノールのエチレンオキシド付加物とポリイソシアネートの反応物、また、1分子中に2個以上の活性水素を有する化合物とポリイソシアネートとの反応によって得られる遊離イソシアネート基を有する化合物として用いてよい。

【0023】本発明のポリウレタン樹脂の合成に用いられる活性水素を有するポリオールとしては、主として低分子量ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールに対するグラフトまたは分散変成物、炭化水素骨格ポリオールなどの高分子量ポリオール、または、これらの重付加体などが挙げられる。

【0024】水性エマルジョンタイプのポリウレタン樹脂にはアニオン系自己乳化型、非イオン性自己乳化型、強制乳化型の3種が知られている。アニオン系自己乳化型の水性エマルジョンのポリウレタン樹脂を得るには、ポリイソシアネートと反応させるポリオール部分にスルホン酸、リン酸、カルボン酸などの極性基を導入する方法と、ポリイソシアネートとポリオールを反応させた後の鎖伸長反応を行った際に、スルホン酸、リン酸、カルボン酸などの極性基を含有する化合物と、ジオール類、ジアミン類、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールなどのアミノアルコール類などを用いて極性基を導入する方法がある。その際にトリエチルアミンやジエチルアミンなどのカウンターイオンを系内に適宜導入すれば、目的とする粒径の水系エマルジョンを得ることができる。これらの中で、アニオン系自己乳化型を用いるのが本発明には好ましく、さらに好ましくは、カルボキシル基を構成単位中に含む、アニオン系自己乳化型ポリウレタン樹脂である。

【0025】カルボキシル基を有するポリオール出発物質としては、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオノ酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2, 5, 6-トリメトキシ-3, 4-ジヒドロキシヘキ

サン酸、2, 3-ジヒドロキシ-4, 5-ジメトキシベンゼン酸などが挙げられるがこれに限定するものではない。カルボキシル基を有しないポリオール出発物質として、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-ブロパンジオール、1, 2-ペニタンジオール、1, 4-ペニタンジオール、1, 5-ペニタンジオール、2, 4-ペニタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-ブロバンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペニタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-ブロバンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペニタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-ブロバンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペニタンジオール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラノチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド、2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミン、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、スクロースなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0026】以上のポリイソシアネート類およびポリオール類は、重付加物の溶解性、親疎水性、重付加物の製造の容易さの観点から種々の組合せの選択が可能である。

【0027】本発明に使用できる水系のポリウレタンエマルジョンは多数知られている。その一つとしては、ブロック化イソシアネート基を利用した比較的低～中分子量域の熱反応型ポリウレタンエマルジョンがあげられる。もう一つとしては、直鎖状構造を主体とする比較的高分子量域の熱可塑性ポリウレタンエマルジョンがあげられる。これらはウレタン樹脂骨格中にアニオン、カチオン、非イオン等の親水性基を導入して自己乳化若しくは分散するか、又は疎水性樹脂に乳化剤を添加して水中に分散するものである。

【0028】これらの水系ポリウレタン樹脂の具体的な

合成法は、特開平5-127306号、同6-67328号、同6-293821号、特開平4-96919号、特開昭58-63716号、同58-80320号、同63-301251号、同56-151753号、特開平2-269723号、同7-10950号等に詳しく述べられている。また、ギュンター オーテル著「ポリウレタンハンドブック」(1985)、今井嘉夫著「ポリウレタンフォーム」(1987)、技術情報協会刊「水系塗料とコーティング技術」(1992)などにも詳しいポリウレタン合成法の記載がある。

【0029】市販されている熱可塑性の水溶性ポリウレタン樹脂または水性エマルジョンタイプのポリウレタン樹脂としては、以下のものが挙げられるがこれに限定されるものではない。第一工業製薬(株)製スープフレックスシリーズ107、110、126、150、160、190、300、361、410、460、750、820、スープフレックスEシリーズ E-2000、E-2500、E-4500。武田薬品工業(株)製タケラックWシリーズ W-6015、W-621、W-511、XW-75-P15、W-512A、W-635、W-7004、XW-97-W6、AW-605、ACW-54HD、シラノール基を含有したタケラックXWシリーズ、大日本インキ化学工業

(株)製HYDRANシリーズ等。また、熱反応型水系ポリウレタン樹脂としては、第一工業製薬(株)製エラストロンシリーズ、武田薬品(株)製タケネートWBシリーズ WB-700、WB-710、WB-720、WB-730、WB-920等が挙げられる。

【0030】次に本発明に係るシリコーン離型剤について説明する。本発明で言うシリコーンとは、構造中にシロキサン結合を持つ化合物の総称であり、一般的には、シロキサン結合を骨格として、そのケイ素原子に有機基などが直接結合した有機ケイ素高分子化合物のことを言う。したがって、無機の金属ケイ素であるシリコンとは異なる。離型剤として知られているものには、マイカ、タルク、金属塩、ワックス、動植物油脂、高級脂肪酸石鹼等があるが、離型性が低い、熱分解物が生じる、表面光沢の低下を招く等の種々の欠点がある。これに対して、本発明に係るシリコーン離型剤は、無色無臭、耐熱性や離型性に優れる、熱分解物が少ない、沸点や引火点が高く安全であるという利点がある。

【0031】シリコーン離型剤の種類としては以下のもののが挙げられるが、これに限定されるものではない。オイルタイプとして、ジメチルオイル、メチルフェニルオイル、アルキル・アラルキル変性オイル、ポリエーテル変性オイル、フルオロアルキル変性オイル、アミノ変性オイル、エポキシ変性オイル等。ディスパージョンタイプとして、ジメチルオイル、レジン等。エマルジョンタイプとして、ジメチルオイル、アルキル・アラルキル変性オイル、カルボキシル変性オイル、メチルフェニルオ

イル、レジン、ジメチルオイル、ポリエーテル変性オイル、エラストマ等。コンパウンドタイプとして、二酸化ケイ素+シリコーンオイル等。スプレータイプとして、ジメチルオイル、アルキル・アラルキル変性オイル、コンパウンド等がある。本発明においては、これらのうち、水溶性又は水性エマルジョンタイプの使用が好ましく、さらに好ましくは、水性エマルジョンタイプである。市販されているシリコーン離型剤としては以下のものがあげられるがこれに限定されるものではない。信越シリコーン(株)製のKF96L、KF96、KF-96H、東芝シリコーン(株)製のTSF451、東レ・ダウコーティング・シリコーン(株)製のSH200、SH7071、SH7072、SH510、SH550、SH710等が挙げられる。さらに、水性エマルジョンタイプのシリコーン離型剤として、東レ・ダウコーティング・シリコーン(株)製のSH7025、SH490、SM8706、SM8715、SH3746、SH7036、SM7060、SM8708、SH8710、SM8701、SM8705、SM7027等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0032】次に本発明に係る情報記録材料に保護被覆層を形成する方法について説明する。既知のどの様な塗布方法でも情報記録材料に保護被覆層を形成することが可能であるが、情報記録材料の種類によって最適な手段を選択することが望ましい。例えばインクジェット印刷物においては、スプレー塗布、インクジェットヘッドを利用したインクジェット塗布などが望ましい。ここで言う塗布に用いる保護被覆層塗布液は、本発明に係る水系ポリウレタン樹脂とシリコーン離型剤とを含む組成物のことである。シリコーン離型剤は水系ポリウレタン樹脂と任意の割合で混合しても良いが、好ましくはポリウレタン樹脂に対して、固形分重量比で0.0001～10%であることが望ましい。さらに好ましくは、0.1～5%である。つまり、固形分濃度で、0.0001%以下だと本発明の効果は現れないし、10%を以上だと、造膜性、耐水性、筆記性が劣化する。シリコーン離型剤のタイプとしては、オイルタイプ、ディスパージョンタイプ、コンパウンドタイプ、エマルジョンタイプ等どのタイプを添加しても良いが、水系ポリウレタン樹脂との混合における分散安定性や作業の容易性などから、水溶性または水性エマルジョンタイプを用いるのが好ましい。さらに好ましくは水性エマルジョンタイプである。水系ポリウレタンの固形分濃度は、塗布方法、必要とされる樹脂付き量によって任意に設定されるが、一般的には1～40%程度である。既知の塗布方法としては、例えば上記以外に、情報記録材料を塗布液に浸漬後乾燥する方法、ロールコーティング、グラビアコーティング、エアナイフコーティング、押出コーティング、カーテンコーティング、ワイヤーバーコーティング、布あるいはスポンジ状物質から滲み出す液で塗布した後に乾燥

する方法等がある。特に、情報記録材料がハロゲン化銀写真感光材料の場合、現像処理における乾燥工程の前に保護被覆層塗布液に通すか、水洗浴中に保護被覆層塗布液と添加しておいても良い。

【0033】本発明に使用される保護被覆層樹脂は2種以上の異なる組成を持った水溶性ポリウレタン樹脂または水系エマルジョンポリウレタン樹脂を併用することもできる。さらに本発明に使用される保護被覆層樹脂は、必要に応じて、造膜助剤、レベリング剤、高沸点溶剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級アルコール、粘着付与剤、アミノシランやエポキシシランやアクリルシラン等のシランカップリング剤、カルボジイミドやエポキシ樹脂などの架橋剤、流動パラフィン、界面活性剤、増粘剤、紫外線吸収剤、脱臭剤、防黴剤、蛍光増白剤、帶電防止剤、水溶性染料、顔料、水溶性ポリマー又は例えばアクリル系、エチレン酢酸ビニル系、天然ゴム、SBR、NBR等の合成ゴムラテックス系等の一般の合成樹脂エマルジョンと併用又は配合して使用することができる。しかし、本発明の効果を得るために保護被覆層は少なくとも60%（重量）以上の本発明に係る水系ポリウレタン樹脂を含有するのが望ましい。

【0034】本発明の情報記録材料の保護被覆層の付き量は、本発明の効果を得るために塗布液粘度や破泡性、乾燥性、膜物性の観点から、1μm以上10μm以下であることが必要であり、好ましくは、1μm以上5μm以下である。なお、本発明の保護被覆層が2層以上からなる場合には、全ての保護被覆層の厚みの和を本発明の保護被覆層の厚みとする。

【0035】本発明に使用する水系ポリウレタン樹脂を含む組成物の塗布後の乾燥温度は、特に限定されないが、情報記録材料がプリント写真の場合は、支持体の耐熱性の点から110℃以下が望ましく、特に望ましくは45℃～90℃である。

【0036】本発明の保護被覆層をもつ情報記録材料の保護被覆層を最外層とした場合、水系以外のインキに対する印刷適正も向上するため、例えば油性マジックによるコメントの記入、感熱転写による熱転写画像や文字情報の追加が可能となり付加価値の高い情報記録材料となる。

【0037】また保護被覆層を支持体の画像担持側の最上層に設けるのと同時に支持体の反対側の最上層（バッカ層）に設けることで、耐水性と同時に裏面の筆記性の向上された情報記録材料、例えば写真ポストカード等が得られる。

【0038】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものでない。

【0039】実施例1

インクジェットプリンタ（エプソン社製：エスパー・マッハジェット・カラー）を使用しインクジェットプリンタ

用紙（エプソン社製：High Quality Glossy Paper専用光沢フィルム）にサンプル画像をプリントした。尚このインクはエプソン社製M J I C 2Cを使用した。

【0040】上記印刷物に、表1に示す熱可塑性樹脂を固形分濃度20%に調製した塗布液に表1に示すシリコン離型剤を表1に示す量だけ加えて保護被覆層塗布液とした。この保護被覆層塗布液を、保護被覆層の膜厚が表1に示した値になるようにスプレー塗布し、80℃に設定された乾燥ボックスで15分間乾燥させ、101～119の試料を得た。

【0041】これらの試料について以下に記述する評価を行い、結果を表1に示す。

【0042】<耐傷性（スクランチ強度）>半径0.3mmのサファイア針で、膜面上を平行移動しながら0～200gの範囲でファイア針の圧接加重を連続的に変化させて試料の膜面に傷が発生する最低の加重（ひっかき強度）を求めた。表中の値が大きいほど耐傷性がよいことを示す。

【0043】<耐水性>15×15cmの大きさに裁断した試料を20℃の純水に3分間浸した後表面の水分を拭き取って重量の増加率を算出した。この値が小さいほど保護被覆層の防水特性が高いことをしめす。

【0044】<粘着性（アルバムくつき）>3.5×10cmに裁断した試料を、コクヨ（株）製ポケットアルバム（アーミーM323）に、保護被覆層を設けた画像面とポケットアルバムの透明樹脂面が接着するように入れ、これを金属板にはさみ1kgの荷重をかけた状態で40℃80%の環境下に14日間放置し、その後取り出して、粘着性を下記のように評価した。

【0045】（アルバムくつき性評価基準）

- 全く、くつきが発生しない
- △ くついてはいるが損傷なしに剥がすことが可能
- ✗ 剥がすと画像または保護被覆層に損傷が発生する。

【0046】<粘着性（表面くつき性）>3.5×10cmに裁断した試料の、画像面同士を張り合わせ、これを金属板の間にはさみ1kgの荷重をかけた状態で40℃80%の環境下に3日間放置し、その後取り出してサンプル同士のくつき性を下記のように評価した。

【0047】（表面くつき性評価基準）

- 全く、くつきが発生しない
- △ くついてはいるが損傷なしに剥がすことが可能
- ✗ 剥がすと画像または保護被覆層に損傷が発生する。

【0048】<筆記性の評価>保護被覆層を設けた画像記録面上にゼブラ（株）製ボールペン（RB-100）を用いて文字を筆記した試料の、筆記面同士を筆記した直後に約10秒間すりあわせ、その後、筆記した文字のにじみ具合を観察し、下記のように評価した。

【0049】（筆記性評価基準）

- 全くにじまない

△ 文字の一部ににじみが生じる
× 文字全体ににじみが生じる。

* 【0050】
* 【表1】

試料 No.	熱可塑性樹脂	シリコン離型剤 (固形分重量 %)	膜厚 (μm)	耐傷性 スカラップ強度 (g)	耐水性 含水率 (%)	粘着性 アルバム くっつき	着着性表面 くっつき性	筆記性
101	被覆保護層なし	未添加	比較例	5.3	6.7	△	△	×
102	1-ストラッカ WHS #1 (1-ストラッカ離型剤)	未添加	比較例	3	7.1	3.5	×	△
103	"	SH490 2.0% #4	比較例	3	7.3	4.0	△	△
104	"	"	比較例	8	7.2	3.2	△	△
105	"	"	比較例	2.0	6.9	3.3	△	△
106	1-ペーパーラジカル150 #2 (第1工業製葉)	未添加	比較例	3	8.3	0.3	×	△
107	"	SH8706 2.0% #5	本発明	3	9.1	0.1	○	○
108	"	"	本発明	8	8.4	0.2	○	○
109	"	"	本発明	2.0	8.1	1.3	△	△
110	1-ペーパーラジカル10 #3 (第1工業製葉)	未添加	比較例	3	7.9	0.1	×	△
111	"	SH490 2.0% #7	本発明	0.5	8.5	0.05	△	△
112	"	"	本発明	1	9.9	0.08	○	○
113	"	"	本発明	3	10.2	0.05	○	○
114	"	"	本発明	8	9.6	0.08	○	○
115	"	"	本発明	2.0	9.1	1.8	△	△
116	"	未添加	比較例	3	8.8	0.2	×	△
117	"	SH200 2.0% #6	本発明	3	9.8	0.05	○	○
118	"	"	本発明	8	9.6	0.1	○	○
119	"	"	本発明	2.0	7.9	1.5	△	△

*1 ポリエスチル系水性エマルジョン

*2, *3 ポリウレタン系エマルジョン

*4, *5 水性エマルジョンタイプのシリコーン離型剤

*6 オイルタイプのシリコーン離型剤

*7 東レ・ダウコーティング、シリコーン（株）製

【0051】表1から明らかなように、樹脂として水系ポリウレタンを用い、かつ、シリコーン離型剤を含有する本発明試料の耐傷性、耐水性、粘着性、筆記性がいずれも比較例に優っていることが分かる。保護被覆層の膜厚が、1～10 μmの時これらの効果が顕著であり、さらに、1～5 μmの時最大の効果が得られていることが分かる。また、オイルタイプのシリコーン離型剤を添加した場合は、水性エマルジョンタイプのシリコーン離型

剤の場合と同等の効果が得られるが、オイル成分と水が混合後短時間で分離したり、水性エマルジョンタイプのポリウレタン樹脂の凝集がおこるなどの欠点がある。作業の容易性、分散物安定性の観点から、水性エマルジョンタイプのシリコーン離型剤の使用がより好ましい。

【0052】なお、実施例中に記載の化合物を熱反応型水系ポリウレタン樹脂である第一工業製葉（株）製エラ

Bシリーズ WB-700、WB-710、WB-720、WB-730、WB-920にかえ、乾燥温度を100°Cにしても本発明の効果が認められた。

【0053】実施例2

印画紙（コニカカラータイプQA：コニカ製）にサンプル画像を露光後、通常の現像処理をしカラープリント写真を作製した。一方、表2に示す熱可塑性樹脂を固形分濃度20%に調製した塗布液に、表2に示すシリコーン離型剤を表2に示す量だけ加えて保護被覆層塗布液を作製した。この保護被覆層塗布液を、保護被覆層の膜厚が表2に示した値になるように、得られたカラープリント写真にワイヤーバーで塗設後、80°Cに設定された乾燥ボックスで15分間乾燥させ表2に示す201～219

の試料を作製した。得られた試料について実施例1で行った5種類の評価と下記の画像保存性を評価し、結果を表2に示す。

【0054】<画像の保存性>試料を85°C 60%の恒温槽中に3週間放置したのち、サンプル画像の画像劣化度合いを目視で観察した。退色、色滲み及び発汗の度合いを以下に示す3段階で評価した。

【0055】（画像保存性評価基準）

- 退色、発汗、色滲みが少ない
- △ 退色、発汗、色滲みがやや激しい
- × 退色、発汗、色滲みが激しい。

【0056】

【表2】

試料 No.	熱可塑性樹脂	シリコーン離型剤 (固形分重量%)	膜厚 (μm)	耐傷性		耐水性 含水率(%)	粘着性 アルパルム くっつき	筆記性 くっつき性	画像保存性
				アラカリ強度	酸強度				
201	被覆保護層なし	未添加	比較例	6.0	6.5	△	△	×	×
202	{-117HS (/-117HS117HS)}	未添加	比較例	3	7.2	4.1	△	△	△
203	SH490 2.0%	SH490 2.0% *1	比較例	3	7.8	3.9	△	△	×
204	"	"	比較例	8	7.3	4.3	△	△	△
205	"	"	比較例	20	6.7	4.2	△	△	△
206	アーバーリングA150 (第1工業製塗料)	未添加	比較例	3	9.1	0.4	△	△	△
207	SH200 2.0%	SH200 2.0% *1	本発明	3	10.3	0.1	○	○	○
208	"	"	本発明	8	9.6	0.2	○	○	○
209	"	"	本発明	20	8.9	1.1	△	○	△
210	アーバーリングA410 (第1工業製塗料)	未添加	比較例	3	10.1	0.3	△	△	△
211	SH490 2.0%	SH490 2.0% *1	本発明	0.5	10.2	0.3	△	△	△
212	"	"	本発明	1	11.8	0.15	○	○	○
213	"	"	本発明	3	12.3	0.1	○	○	○
214	"	"	本発明	8	11.9	0.2	○	○	○
215	"	"	本発明	20	10.5	1.5	△	△	△
216	"	未添加	比較例	3	9.9	0.3	△	△	△
217	SH200 2.0%	SH200 2.0% *1	本発明	3	12.1	0.1	○	○	○
218	"	"	本発明	8	11.9	0.15	○	○	○
219	"	"	本発明	20	9.3	1.8	△	△	△

*1 東レ・ダウコートティング・シリコーン(株) 製

【0057】表2から明らかなように、樹脂としてポリウレタンを用い、かつ、シリコーン離型剤を含有する本発明試料の耐傷性、耐水性、粘着性、筆記性、画像保存性がいずれも比較例に優っていることが分かる。保護被覆層の膜厚が、1～10 μmの時これらの効果が顕著であり、さらに、1～5 μmの時最大の効果が得られていることが分かる。また、実施例1と同様の理由で、水性エマルジョンタイプのシリコーン離型剤の使用が好ましい。

【0058】なお、実施例中に記載の化合物を熱反応型

水系ポリウレタン樹脂である第一工業製薬(株)製エラストロンシリーズ、武田薬品工業(株)製タケネートWBシリーズ WB-700、WB-710、WB-720、WB-730、WB-920にかえ、乾燥温度を100°Cにしても本発明の効果が認められた。

【0059】

【発明の効果】以上の実施例から判るように、本発明の情報記録材料は耐傷性、耐水性、耐粘着性、筆記性、画像保存性に優れ、安価で付加価値の高い情報記録材料となる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.6

G 03 C 1/76

識別記号

501

F I

B 41 M 5/26

H